

日 本 国 特 許 庁
JAPAN PATENT OFFICE

27.08.03

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出 願 年 月 日 2 0 0 2 年 9 月 6 日
Date of Application:

出 願 番 号 特 願 2 0 0 2 - 2 6 2 0 6 1
Application Number:
[ST. 10/C]: [J P 2 0 0 2 - 2 6 2 0 6 1]

REC'D 17 OCT 2003

WIPO PCT

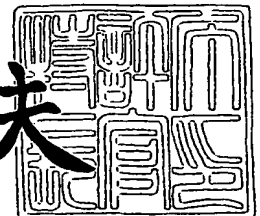
出 願 人
Applicant(s): 小林 正和
株式会社日本触媒

PRIORITY DOCUMENT
SUBMITTED OR TRANSMITTED IN
COMPLIANCE WITH
RULE 17.1(a) OR (b)

2 0 0 3 年 1 0 月 2 日

特許庁長官
Commissioner,
Japan Patent Office

今 井 康 夫



【書類名】 特許願

【整理番号】 02165JP

【提出日】 平成14年 9月 6日

【あて先】 特許庁長官殿

【国際特許分類】 C01G 1/02

【発明の名称】 化合物半導体粒子およびその製造方法

【請求項の数】 6

【発明者】

 【住所又は居所】 東京都練馬区豊玉中 2 - 4 - 1 5

 【氏名】 小林 正和

【発明者】

 【住所又は居所】 大阪府吹田市西御旅町 5 番 8 号 株式会社日本触媒内

 【氏名】 武田 光生

【特許出願人】

 【住所又は居所】 東京都練馬区豊玉中 2 - 4 - 1 5

 【氏名又は名称】 小林 正和

【特許出願人】

 【識別番号】 000004628

 【氏名又は名称】 株式会社日本触媒

【代理人】

 【識別番号】 100073461

 【弁理士】

 【氏名又は名称】 松本 武彦

【手数料の表示】

 【予納台帳番号】 006552

 【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】

 【物件名】 明細書 1

 【物件名】 図面 1

【物件名】 要約書 1

【包括委任状番号】 9712712

【プルーフの要否】 要

【書類名】 明細書

【発明の名称】 化合物半導体粒子およびその製造方法

【特許請求の範囲】

【請求項 1】

C、Si、Ge、Sn、Pb、N、P、As、S、Sb、SeおよびTeからなる群より選ばれる少なくとも 1 種の元素 X と、前記元素 X と同一になることはない少なくとも 1 種の金属元素 M とを元素の必須の組み合わせとしてなる化合物半導体からなる本体粒子の粒子径が $1\ \mu\text{m}$ 未満であり、表面が金属酸化物により被覆されている、化合物半導体粒子。

【請求項 2】

前記金属酸化物は有機基が結合した金属酸化物である、請求項 1 に記載の化合物半導体粒子。

【請求項 3】

粒子径が $1\ \mu\text{m}$ 未満であり、この粒子径は C、Si、Ge、Sn、Pb、N、P、As、Sb、S、Se および Te からなる群より選ばれる少なくとも 1 種の元素 X と、前記元素 X と同一になることはない少なくとも 1 種の金属元素 M とを元素の必須の組み合わせとしてなる化合物半導体の粗粒子を磨砕して得られたものである、化合物半導体粒子。

【請求項 4】

金属カルボン酸塩とアルコールと化合物半導体からなる粒子とを含む混合物を加熱および／または磨砕することにより、前記粒子の表面を金属酸化物で被覆する、化合物半導体粒子の製造方法。

【請求項 5】

前記粒子が前記化合物半導体の粗粒子を磨砕することにより細粒化して得られた粒子である、請求項 4 に記載の化合物半導体粒子の製造方法。

【請求項 6】

化合物半導体の粗粒子を磨砕することにより粒子径 $1\ \mu\text{m}$ 未満の粒子とする、化合物半導体粒子の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は、化合物半導体粒子およびその製造方法に関する。

【0002】

【従来の技術】

従来から、ZnSやCdSe等（AgやMn等をドーブしたものも含む）のいわゆる化合物半導体からなる粒子は、例えば、紫外線や電子線を励起源として照射したり電圧を印加したりすることにより蛍光発光し得るといった各種有用な機能を有することが知られている。また、近年、CdSeやMnドーブZnS等からなる化合物半導体粒子においては、より微細化して量子サイズ化することにより、例えば蛍光発光の輝度の高い粒子が得られるなど、各種機能においてより優れたものとなることが、研究レベルで確認され明らかになってきている。

【0003】

しかしながら、一般的に、化合物半導体粒子を量子サイズ化すると、その表面がより酸化されやすくなったり耐熱性に乏しくなる等の理由から特有の機能を十分に発揮しなくなるという問題があり、安定性及び耐久性に欠け、実用に供するのは非常に困難であると考えられている。また、微細化して量子サイズ化した場合、良好な単分散状態を保つことはますます困難となるが、化合物半導体粒子はそのような良好な単分散状態でないと、例えば発光強度が大きく低下するという問題があり、さらに、分散させる為に用いる分散剤の種類によっても発光等の特性が大きく変化してしまうという問題があった。

【0004】

一方、上述したように、化合物半導体粒子の分散状態は、例えばその発光強度や発光効率に大きく影響することから、該化合物半導体粒子を1次粒子が孤立した状態（単分散状態）で取り扱うようにするため、これまでに、CdSe粒子の表面をZnSで処理する方法（例えば、非特許文献1参照。）や、ミクロンサイズの硫化物系蛍光体粒子の表面に酸化亜鉛、酸化インジウムおよびシリカ等の酸化物粒子を付着させる方法（例えば、特許文献1および特許文献2参照。）が提案されている。しかしながら、前者の方法では、本来耐酸化性などの化学的耐久

性や熱耐久性に乏しい化合物半導体の粒子を、同様の化合物半導体で処理しているに過ぎないため、一時的な物性向上が見られたとしても、結果的に実用性に欠けるという問題がある。また、後者の方法では、化合物半導体の粒子に酸化物粒子を付着させるには付着処理工程の後に高温での加熱処理工程が必要となるため、この高温加熱の際に物質移動や欠陥が生じ、発光特性を大きく低下させるという問題や、処理コスト等がかさむため経済性に乏しく、複雑な処理工程を経る必要があり生産性に劣るという問題がある。

【0005】

【特許文献1】

特開平1-104684号公報

【0006】

【特許文献2】

特開平2-41389号公報

【0007】

【非特許文献1】

M. G. Bawendi et al., 「J. Phys. Chem. B」, 1997年, 第101巻, p. 9463-9475

【0008】

【発明が解決しようとする課題】

そこで、本発明の解決しようとする課題は、発光強度や発光効率等の化合物半導体特有の機能においてより優れた性能を発揮し得る化合物半導体粒子、および、そのような化合物半導体粒子を経済的に生産性よくかつ容易に得る方法を提供することにある。

【0009】

【課題を解決するための手段】

本発明者は、上記課題を解決するため鋭意検討を行った。

その結果、ナノサイズ化された化合物半導体の超微粒子において、その表面を金属酸化物により被覆した化合物半導体粒子であれば、化学的および熱的耐久性に優れ、単分散性にも良好な粒子となり、上記ナノサイズ化により向上した特性

を十分に発揮させることができる上、驚くべきことに上記向上した特性をさらに拡張して発揮させることができる場合もあることが判った。また、特定の処理方法によりナノサイズ化された化合物半導体の超微粒子を調製すれば、例えば発光特性等の特有の機能・物性がさらに大きく向上したものとなることが判った。

【0010】

一方、化合物半導体からなる粒子の表面を被覆するにあたり、金属カルボン酸塩およびアルコールを含む混合物にさらに化合物半導体からなる粒子を加えてなる混合物を、加熱したり磨砕したりすれば、前記加熱による熱や前記磨砕時の摩擦力により生じる熱により、化合物半導体からなる粒子の存在下で金属カルボン酸塩とアルコールとから金属酸化物が生成する反応が起こり、経済的かつ容易に表面被覆した（具体的には金属酸化物により表面被覆した）化合物半導体粒子が得られることを見出した。

かかる知見に基づく化合物半導体粒子およびその製造方法であれば、上記課題を一挙に解決し得ることを確認し、本発明を完成するに至った。

【0011】

すなわち、本発明にかかる第1の化合物半導体粒子は、C、Si、Ge、Sn、Pb、N、P、As、Sb、S、SeおよびTeからなる群より選ばれる少なくとも1種の元素Xと、前記元素Xと同一になることはない少なくとも1種の金属元素Mとを元素の必須の組み合わせとしてなる化合物半導体からなる本体粒子の粒子径が $1\mu\text{m}$ 未満であり、表面が金属酸化物により被覆されていることを特徴とする。

また、本発明にかかる第2の化合物半導体粒子は、粒子径が $1\mu\text{m}$ 未満であり、この粒子径はC、Si、Ge、Sn、Pb、N、P、As、Sb、S、SeおよびTeからなる群より選ばれる少なくとも1種の元素Xと、前記元素Xと同一になることはない少なくとも1種の金属元素Mとを元素の必須の組み合わせとしてなる化合物半導体の粗粒子を磨砕して得られたものであることを特徴とする。

【0012】

また、本発明にかかる第1の化合物半導体粒子の製造方法は、金属カルボン酸塩とアルコールと化合物半導体からなる粒子とを含む混合物を加熱および／または

は磨砕することにより、前記粒子の表面を金属酸化物で被覆することを特徴とする。

また、本発明にかかる第 2 の化合物半導体粒子の製造方法は、化合物半導体の粗粒子を磨砕することにより粒子径 $1\ \mu\text{m}$ 未満の粒子とすることを特徴とする。

【0013】

【発明の実施の形態】

以下、本発明にかかる化合物半導体粒子およびその製造方法について詳しく説明するが、本発明の範囲はこれらの説明に拘束されることはなく、以下の例示以外についても、本発明の趣旨を損なわない範囲で適宜実施し得る。

本発明の第 1 の化合物半導体粒子は、化合物半導体からなる本体粒子の表面が被覆されてなる粒子である。化合物半導体からなる本体粒子は、その粒子表面が被覆されることにより、耐酸化性等の化学的耐久性および熱的耐久性などを容易に向上し、また、単分散性に優れた粒子となる。その結果、化合物半導体の粒子としての特有の機能・物性を十分かつ安定して発揮できるようになる。

【0014】

また、被覆する物質の種類や被覆量（面積や厚み）などの各種条件をコントロールすることにより、化合物半導体粒子における機能・物性の向上や単分散性を制御することもできる。

化合物半導体粒子が有する特有の機能・物性としては、特に限定はされないが、例えば、発光特性（蛍光発光）、電子伝導性および光伝導性等の半導体機能；強磁性、磁気光学特性等の（光）磁気機能；磁気半導体機能などが挙げられる。なかでも、発光特性は上記被覆により効果的に向上させることができる。

本発明の第 1 の化合物半導体粒子や上記本体粒子を構成する化合物半導体としては、C、Si、Ge、Sn、Pb、N、P、As、Sb、S、Se および Te からなる群より選ばれる少なくとも 1 種の元素 X と、前記元素 X と同一になることはない少なくとも 1 種の金属元素 M とを、元素（化合物を構成する元素）の必須の組み合わせとしてなる化合物半導体（以下、化合物半導体 A と称する場合がある。）をいうとする。金属元素 M としては、周期表における 1 A 族、2 A 族、3 A 族、4 A 族、5 A 族、6 A 族、7 A 族、8 族、1 B 族、2 B 族、3 B 族、C

以外の 4 B 族、N 以外の 5 B 族、O および S 以外の 6 B 族、ランタノイド元素、アクチノイド元素から選ばれる少なくとも 1 種を用いることができる。なお、本明細書においては、周期表は、改訂 5 版「化学便覧（日本化学会編）」（丸善株式会社より出版）に掲載されている「元素の周期表（1993 年）」を用い、族番号は亜族方式により表記する。

【0015】

本発明の第 1 の化合物半導体粒子や上記本体粒子を構成する化合物半導体としては、上記の元素 X と金属元素 M とからなる化合物であればよく、例えば、金属元素 M の一部が H（水素原子）で置換されたもの（後述の混晶において、第 2、第 3、第 4、・・・の金属元素 M として H を用いたものも含まれる。）や、元素 X の一部が O（酸素原子）に置換されたものも含むことができ、特に限定はされない。また、後述する固溶体においてドーピングする元素としては、特に限定されるわけではなく、任意の元素を選択して用いることができる。

なお、本発明においては、前記化合物半導体 A は、必ずしも上述したような半導体特有の機能・物性を有する化合物のみであることに限らず、上記元素 X と M との組み合わせとしてなるものであれば半導体特性の非常に低い化合物や半導体特性を有さない化合物を含んでいてもよいとする。

【0016】

化合物半導体 A としては、例えば、M-X 化合物として、いわゆる III-V 化合物、II-VI 化合物、IV-IV 化合物および IV-VI 化合物が好ましく、発光特性を有する化合物半導体としては、直接遷移型の III-V 化合物および II-VI 化合物が好ましい。

III-V 化合物は、M として周期表の 3 B 族の元素と、X として 5 B 族の元素との組み合わせの化合物であり、具体的には、例えば、GaAs、GaAsP、GaAlAs、AlP、InP、GaP、InGaAlP、AlS、GaN、InGaN、BN、InSb、GaSb や、BaInGaIn の窒化物などを挙げることができる。なかでも、発光特性に優れたものとしては、GaN、InGaN、GaAs、GaAsP などが挙げられる。

【0017】

II-VI化合物は、Mとして周期表の2B族の元素と、Xとして酸素を除く6B族の元素との組み合わせの化合物であり、具体的には、例えば、ZnS、ZnSe、ZnTe、CdS、CdSe、CdTe、HgS、HgSe、HgTeなどを挙げることができ、なかでも、発光特性に優れたものとしては、CdS、CdSe、ZnSe、ZnS、ZnMgSeなどが挙げられる。

IV-IV化合物は、MおよびXとして周期表の4B族の元素どうしの組み合わせの化合物であり、具体的には、例えば、SiC、SiGeなどを挙げることができ、なかでも、発光特性に優れたものとしては、SiCなどが挙げられる。

【0018】

IV-VI化合物は、Mとして周期表の4B族の元素と、Xとして酸素を除く6B族の元素との組み合わせの化合物であり、具体的には、例えば、SnTe、PbS、PbSe、PbTeなどを挙げることができ、なかでも、発光特性に優れたものとしては、PbTeなどが挙げられる。

本発明においては、化合物半導体Aは、混晶の形態であってもよい。化合物半導体の混晶としては、一般的に、3元混晶、4元混晶、5元混晶、6元混晶などが挙げられ、上述したIII-V化合物等の（2元化合物）では、各種化学的および物理的物性が一義的に決まっておき人為的に制御する余地がなかったが、混晶の形態とすれば、元素の混合割合によって制御することができる。例えば格子定数とバンド構造とを独立に設定することもできる。

【0019】

本発明においては、上述のように、化合物半導体AをM-X化合物と表示するが、このM-X化合物は、定比組成（例えば、CdSeの場合は、Cd:Se=1:1である。）の化合物であることには限らず、不定比組成（例えば、Cd_{0.98}Se_{1.0}の化合物であってもよいし、定比組成の化合物と不定比組成の化合物とが混合していてもよく、特に限定はされない。また、本明細書においては、M-X化合物が混晶の形態を有する化合物である場合については、例えば、Cd_{1-x}Zn_xSe_{1-y}S_yやCd_{1-x}Zn_xSe₁と一般的に表記される形態を、単にCdZnSeSやCdZnSeと表すものとする。よって、例えば、InGaNについては、元素比In:Ga:N=1:1:1という形態を意味しているのではな

く、定比組成の化合物形態である $\text{In}_{0.1}\text{Ga}_{0.9}\text{N}_{1.0}$ 、および／または、その不定比組成の化合物形態を表すとする。

【0020】

本発明においては、化合物半導体Aは、例えばMnをドーピングしてなるZnS等のように、異種金属元素または非金属元素をドーピングしてなる固溶体の形態であってもよい。ドーピングさせる異種金属または非金属元素としては、例えば、発光中心金属として Sb^{3+} 、 Sn^{2+} 、 Pb^{2+} および Tl^{+} 等の典型金属イオン； Mn^{2+} 、 Cr^{3+} 、 Ag^{+} および Cu^{2+} 等の遷移金属イオン； Eu^{2+} 、 Eu^{3+} 、 Tb^{3+} 、 Er^{3+} 、 Sm^{3+} 、 Nd^{3+} 、 Ho^{3+} および Yb^{3+} 等の希土類金属イオン；FおよびCl等のハロゲン原子；などを好ましく挙げることができ、発光波長幅の狭いシャープな発光特性を示すようになる、などの効果を付与することができる。

【0021】

本発明の第1の化合物半導体粒子を構成する、化合物半導体からなる本体粒子については、その粒子径は $1\mu\text{m}$ 未満のナノサイズ領域であることが好ましく、より好ましくは $0.1\mu\text{m}$ 未満、さらに好ましくは $0.01\mu\text{m}$ 未満である。ナノサイズ領域の粒子径では、量子効果により、化合物半導体粒子が本来有する特有の機能・物性がより高い効率で発揮され、例えば、発光特性を有する粒子においても、①より高い発光効率を発揮することができ、②発光波長幅が狭くなることにより高い輝度の発光特性を発揮することができ、さらに③量子効果による発光であるためその発光波長を粒径の制御によりコントロールすることができる、と考えられる。このような機能・物性の向上は、本発明でいう粒子表面の被覆により、さらに十分に発揮される。本発明でいう粒子表面の被覆により得られる効果は、上記ナノサイズ領域の粒子径を有する化合物半導体粒子を対象とする場合に特に顕著である。

【0022】

本発明の第1の化合物半導体粒子はその表面が金属酸化物により被覆されている粒子であるが、被覆に供する金属酸化物としては、特に限定はされず、例えば、n型半導体、P型半導体、絶縁体、誘電体としての物性を有する金属酸化物などを好ましく挙げることができ、前記金属元素Mとして例示した元素の酸化物を

採用することができる。被覆に供する金属酸化物は、単一金属酸化物であっても、複合酸化物や固溶体酸化物であってもよい。発光特性を有する化合物半導体粒子を本体粒子とし、発光体として用いる場合、通常は、該本体粒子の光吸収波長や発光波長より短波長側にバンドギャップを有する金属酸化物により被覆することが好ましく、そのような金属酸化物としては、例えば、 ZnO 、 SnO_2 、 In_2O_3 、 SiO_2 等が挙げられる。

【0023】

また、被覆に供する金属酸化物の結晶性については、電子線回折学的に、および／または、X線回折学的に結晶性であってもアモルファスであってもよい。

被覆に供する金属酸化物の形態は、粒子状であっても、それ以外の形状でもよく、特に限定はされない。

被覆に供する金属酸化物は、後述する本発明にかかる第1の製造方法において生成される金属酸化物と同様のものが好ましく挙げられる。

本発明においては、本体粒子を構成する化合物半導体と、被覆に供する金属酸化物との組み合わせ（以下、「化合物半導体／金属酸化物」と表す。）としては、特に限定はされないが、具体的には、「 CdSe/ZnO 」、「 CdS/ZnO 」、「 ZnSe/ZnO 」、「 ZnS/ZnO 」、「 CdSSe/ZnO 」、「 InGaN/ZnO 」、「 ZnCdS/ZnO 」、「 PbTe/ZnO 」、「 $\text{CdSe}/\text{In}_2\text{O}_3$ 」、「 CdSe/SiO_2 」、「 CdSe/SnO_2 」などが好ましい。なお、上記のように、被覆に供する金属酸化物は、単に、 ZnO 、 In_2O_3 、 SnO_2 、 SiO_2 などと表しているが、これらは、例えば $\text{ZnO}_{0.98}$ 等の酸素欠陥のある組成（通常、n型半導体となり得る酸化物は金属過多となりやすい。）や、金属が不足した組成（通常、p型半導体となり得る酸化物は金属不足となりやすい。）のいずれであってもよく、それらが混合していてもよい。

【0024】

金属酸化物で被覆することにより、さらに以下のような利点がある。すなわち、金属酸化物表面には、種々の有機官能基、金属水素基および金属アルコキシ基などが吸着あるいは反応しやすく、また、種々の有機化合物、シランカップリング剤等のカップリング剤および後述する表面処理物質（A）等を導入しやすい。

よって、金属酸化物により被覆されている本発明の第1の化合物半導体粒子は、通常一般的に金属酸化物粒子に好適に用いられている従来公知の分散剤で2次表面処理して各種媒体への分散性を制御したりすること等が容易にできる。上記有機官能基としては、例えば、カルボキシ基、アルコキシ基、フェノキシ基、アミノ基、4級アンモニウム基、アミド基、イミド基、ウレタン基、ウレイド基、イソシアナート基、エポキシ基、スルホン酸基等を挙げることができる。

【0025】

また、本発明の第1の化合物半導体粒子においては、被覆に供する金属化合物が、有機基(A)が結合した金属酸化物であることが好ましい。有機基(A)としては、例えば、置換基があってもよいカルボキシ基、置換基があってもよいアルコキシ基等を好ましく挙げることができる。有機基が結合した金属酸化物が被覆に供することにより、金属酸化物の被覆による各種効果、特に各種媒体への分散性をさらに向上させることができる。

本発明の第1の化合物半導体粒子における粒子表面の被覆の形態は、本体粒子の表面を完全に(全部)被覆している形態であっても、部分的に(一部を)被覆している形態であってもよく、特に限定はされないが、本体粒子がナノサイズ領域の粒子である場合の量子効果(例えば発光特性の向上など)を考慮すると、粒子表面が全部被覆されている形態が好ましい。

【0026】

また、被覆の厚みに関しては、特に限定されず、被覆に供する金属酸化物の単分子層および結晶格子の複層などのいずれの形態であってもよいが、上記量子効果(例えば発光特性の向上など)を考慮すると、単分子層よりは、結晶格子の複層などのある程度厚みを有する形態の方が好ましい。

本発明においては、被覆は、化合物半導体からなる本体粒子の表面に均一になされていることが好ましい。具体的には、被覆が本体粒子表面の全部になされているか、全部でない場合は被覆部分が平均的に散らばって存在していることが好ましく、合わせて、被覆の厚みについてはどの被覆部分においてもほぼ同じであることが好ましい。

【0027】

本発明の第1の化合物半導体粒子の用途としては、例えば、高効率の発光特性を有する発光体が挙げられる。具体的には、赤（R）、緑（G）、青（B）、黄（Y）などの各色蛍光体粒子、および、紫外線や赤外線波長域の発光体粒子として用いることができる。

各色蛍光体粒子としては、例えば、電子線や紫外線の照射による励起、電界励起などの各種方式の励起により高い輝度を発揮し得る蛍光体粒子が挙げられ、具体的には、例えば、蛍光ランプ、カラーテレビ、蛍光表示管、分散型EL素子または薄膜型EL素子、プラズマディスプレイ、FED（電界放出ディスプレイ）等の表示デバイスや、照明光源として用いられる可能性のある白色LEDに用い得る、赤（R）、緑（G）、青（B）、黄（Y）などの各色蛍光体粒子が挙げられる。また、医療用として、例えば、癌などの腫瘍の検知や進行状況等の検査を目的とした腫瘍マーカー、治療薬、検査薬などにも用いることができる。

【0028】

また、その他、本発明の第1の化合物半導体粒子の用途としては、例えば、バイオセンサー、地雷探査、TNT（トリニトロトルエン）調査、土壌鉍脈探査用のセンサーや紫外線センサー等の各種センサー、波長変換膜などが挙げられる。

本発明の第1の化合物半導体粒子は、例えば、表示デバイス用の各色蛍光体粒子として用いる場合などにおいては、塗布液等に均一に混合分散させるといった必要があるため、分散剤と合わせて用いられることが好ましい。分散剤により化合物半導体粒子を表面処理（2次的処理）し、良好な分散性を発揮できるようにする。分散剤としては、例えば、シランカップリング剤、チタネート系カップリング剤、アルミネート系カップリング剤等の各種カップリング剤や、高分子系分散剤や、カチオン性、アニオン性、両性およびノニオン性等の界面活性剤のほか、脂肪酸、有機アミン、アルコールなどを用いることができる。

【0029】

また、本発明の第1の化合物半導体粒子は、上述したように、医療用マーカーとしても用いることができるが、その場合、各ターゲット（物質、組織、細胞など）に対して所定の物質（表面処理物質（A））で表面処理（2次的処理）して用いる。具体的に、表面処理物質（A）とターゲットとの組み合わせ（「表面処

理物質 (A) / ターゲット」) としては、例えば、「ビオチン / アクチンフィラメント」、「ウレア、または、ウレイド基とカルボキシル基とを有する化合物 / 細胞核」、「カルボン酸 / プロテイン、ペプチド、細胞核」、「トランスフェリン / HeLa 細胞」、「チオール修飾 DNA / DNA オリゴマー」、「アミノ基修飾 DNA / DNA オリゴマー」、「負に帯電したリボ酸 / E. coli. Maltose binding protein-basic, zipper fusion protein、プロスタグランジン」、「負に帯電したロイシンジッパー / recombinant protein の C 末端につけた正に帯電したロイシンジッパーや、アビジン」などを挙げることができる。

【0030】

本発明にかかる第 2 の化合物半導体粒子は、粒子径が $1 \mu\text{m}$ 未満であり、この粒子径は化合物半導体の粗粒子を磨砕して得られたものであることを特徴とする。

この第 2 の化合物半導体粒子は、化合物半導体の粗粒子を原料としてこれを磨砕することにより粒子径 $1 \mu\text{m}$ 未満の粒子とすることを特徴とする製造方法（すなわち本発明にかかる第 2 の製造方法）により得ることができる。

第 2 の化合物半導体粒子でいう上記化合物半導体としては、上記本発明にかかる第 1 の化合物半導体粒子の説明において記載したものと同様のものが挙げられる。

【0031】

磨砕により化合物半導体の粗粒子を細粒化して粒子径 $1 \mu\text{m}$ 未満（ナノオーダー）の粒子となるようにすれば、量子効果による化合物半導体粒子特有の機能・物性の向上が通常より大きくなり、例えば、発光特性を有する化合物半導体粒子においては発光強度や発光輝度、発光効率等が飛躍的に向上する。このような効果は、推測ではあるが、量子効果とナノサイズ効果とにより、効率良く電子が光の励起に用いられ、その結果、得られる光が効率良く外部に取り出せるためであると考えられる。

第 2 の化合物半導体粒子を得るために原料として用いる、上記化合物半導体の粗粒子の粒子径は、ミクロンオーダー以上であり、磨砕によって $1 \mu\text{m}$ 未満（ナ

ノオーダー) とすることができる程度であればよく、特に限定はされない。

【0032】

上記化合物半導体の粗粒子の形状は特に限定はされないが、例えば、球状、板状、針状、立方体状、不定形など任意の形状が挙げられる。

第2の化合物半導体粒子を得るために行う磨砕は、溶媒中で行われることが好ましい。用い得る溶媒としては、水でもよいが、化合物半導体から金属元素Mおよび/または元素Xが溶出して欠陥を生成するおそれがあるため有機系の溶媒が好ましく、例えば、炭化水素；ハロゲン化炭化水素；アルコール（フェノール類や、多価アルコールおよびその誘導体で水酸基を有する化合物なども含む）；エーテルおよびアセタール；ケトンおよびアルデヒド；エステル；多価アルコール類のすべての水酸基の活性水素がアルキル基やアセトキシ基で置換された誘導体化合物；カルボン酸およびその無水物や、シリコン油、鉱物油等が好ましく挙げられる。これらは、単独で用いても2種以上を併用してもよい。

【0033】

上記磨砕を行う方法は、特に限定はされないが、具体的には、例えば、ボールミルを用いる方法（ボールミリング法）、サンドミルを用いる方法、ジェットミルを用いる方法等のせん断力を与え得る各種装置を用いる方法が好ましく挙げられる。なかでも、均一に1 μm 未満のナノサイズレベルの粒子を調製することができ、経済性、生産性に優れ、簡便である等の点から、ボールミリング法が好ましい。

ボールミリング法による磨砕においては、通常、磨砕用のボールを用いる。磨砕用のボールとしては、例えば、ステンレス製、チタン製等の金属ボール；アルミナ製、シリカ製、ジルコニア製等のセラミックボール；ガラス製等のガラスボール（ガラスビーズ）などを用いることができる。

【0034】

また、磨砕用のボールの粒子径は、特に限定はされないが、具体的には、0.1 μm ～10 mmであることが好ましい。0.1 μm 未満であると、この磨砕用のボールのみでは磨砕時間が非常に長くなり生産性が低くなるおそれがあり、10 mmを超える場合は、この磨砕用のボールのみでは化合物半導体の粗粒子を1

μm 未満に磨砕することができないおそれがある。

磨砕用のボールと化合物半導体の粗粒子との配合量は、特に限定はされないが、具体的には、例えば、化合物半導体の粗粒子 1 0 0 重量部に対して、磨砕用のボールを 1 0 0 ~ 1 0 0 0 0 重量部用いることが好ましい。1 0 0 重量部未満であると、化合物半導体の粗粒子を $1\mu\text{m}$ 未満に磨砕することができないおそれがあり、1 0 0 0 0 重量部を超える場合は、1 ポット当たりの化合物半導体粒子の収量が低くなり、生産性が低くなるおそれがある。

【0 0 3 5】

磨砕時に用いる溶媒の使用量は、特に限定はされないが、具体的には、例えば、化合物半導体の粗粒子 1 0 0 重量部に対して、1 ~ 1 0 0 0 0 重量部用いることが好ましい。1 重量部未満であると、溶媒効果（磨砕を効率的に行うことができる等）が得られないおそれがあり、1 0 0 0 0 重量部を超える場合は、却って磨砕効率が低くなるおそれがある。

ボールミリング法に関しては、一般的には、原料、磨砕用のボールおよび溶媒等を仕込んだ円柱状のポットを、その円形断面垂直方向が水平となるようにセッティングして水平軸のまわりに回転させること（ポットの回転）により、上記ボールの落下と摩擦で原料を粉砕するが、さらにこのポットを回転可能なディスク上にセッティングして、前述したポットの回転とこのディスクの回転とを組み合わせ処理してもよい。その他にも、シェーカー法などの形態が好ましく挙げられる。

【0 0 3 6】

ボールミリング法においては、上記ポットの回転数は、特に限定されるわけではなく、粒子径 $1\mu\text{m}$ 未満の化合物半導体粒子が得られるように適宜設定すればよいが、例えば、6 0 ~ 1 0 0 0 0 r p m であることが好ましい。6 0 r p m 未満であると、磨砕効率が低くなるおそれがあり、1 0 0 0 0 r p m を超えると、磨砕された粒子が再度凝集したり融着したりして、 $1\mu\text{m}$ 未満の粒子が得られにくくなるおそれがある。

また、上述したディスクの回転も組み合わせて行う場合、このディスクの回転数についても、特に限定されるわけではなく、粒子径 $1\mu\text{m}$ 未満の化合物半導体

粒子が得られるように適宜設定すればよいが、例えば、6～10000rpmであることが好ましい。6rpm未満であると、ディスク回転の効果が得られないおそれがあり、10000rpmを超えると、遠心力が強すぎて却って磨砕効率が低下するおそれがある。

【0037】

ボールミリング法による磨砕の時間は、粒子径 $1\mu\text{m}$ 未満の化合物半導体粒子が得られるよう、原料となる化合物半導体の粗粒子の大きさや量、その他上記各種ボールミル操作条件により適宜設定すればよく、特に限定はされないが、例えば、0.1～100時間であることが好ましい。

ボールミリング法においては、磨砕用のボールは粒径や材質の異なる2種以上を用いることができ、磨砕中、同時に異なる種類のボールを用いてもよいし、段階的にボールの種類を変えて用いてもよい。例えば、目的とする化合物半導体粒子の粒子径や原料とする化合物半導体粒子の粗粒子の大きさに応じて、粒径等の異なる2種以上の磨砕用のボールを適宜選択して用いることにより、より効率的に所望の粒径のものを均一に得ることができる。特に、より粒径の小さいものを容易に均一かつ効率的に得ようとする場合に、粒径等の異なる2種以上の磨砕用のボールを適宜選択して用いることは好ましい。

【0038】

第2の化合物半導体粒子は、磨砕後に得られたポットの内容物をろ過等することにより、粗粒子から細粒化された化合物半導体粒子を分離して取り出せばよい。詳しくは、磨砕後のポット内容物からまず磨砕用のボールを分離しておき、その後、化合物半導体粒子を分離することが好ましい。

第2の化合物半導体粒子は、粒子径 $1\mu\text{m}$ 未満の化合物半導体粒子として得られるものであるが、より好ましくは粒子径 $0.1\mu\text{m}$ 以下、さらに好ましくは粒子径 $0.01\mu\text{m}$ 以下である。

第2の化合物半導体粒子の用途としては、特に限定はされないが、例えば、上記本発明にかかる第1の化合物半導体粒子の用途として記載したものと同様であることが好ましい。また、表面が金属酸化物等により被覆されてなる化合物半導体粒子の本体粒子として用いることもできる。

【0039】

本発明にかかる第1の化合物半導体粒子の製造方法は、金属カルボン酸塩とアルコールと化合物半導体からなる粒子とを含む混合物を加熱および／または磨砕することにより、化合物半導体からなる粒子の表面を金属酸化物で被覆することを特徴とする。

第1の製造方法においては、化合物半導体からなる粒子の表面を被覆する金属酸化物は、金属カルボン酸塩とアルコールと化合物半導体からなる粒子とを含む混合物を、加熱したり磨砕したりすることにより、金属カルボン酸塩とアルコールとの加熱反応を進めて生成させることができる。詳しくは、この加熱反応を、前記混合物に積極的に加えた熱、および／または、磨砕に伴って生じる摩擦熱により進めて、金属酸化物を生成させることができる。このように、化合物半導体からなる粒子の存在下で金属カルボン酸塩とアルコールとの加熱反応を行うことにより、化合物半導体からなる粒子の表面に、経済的で生産性よく且つ容易に、金属酸化物を被覆することができる。

【0040】

上記混合物に含まれ得る各成分を以下に説明する。

上記化合物半導体からなる粒子を構成する化合物半導体としては、上記本発明にかかる第1の化合物半導体粒子の説明において記載したものと同様のものを好ましく挙げることができる。

上記化合物半導体からなる粒子の形状は特に限定はされないが、例えば、球状、板状、針状、柱状、不定形等が挙げられ、形状や大きさの揃ったものが好ましい。

また、上記化合物半導体からなる粒子の粒子径は、得られる化合物半導体粒子の用途等を考慮してほぼそれと同程度となるよう適宜調製したものをを用いればよく、特に限定はされないが、 $1\mu\text{m}$ 未満であることが好ましく、より好ましくは $0.1\mu\text{m}$ 未満、さらに好ましくは $0.02\mu\text{m}$ 未満である。量子効果が発現する粒子径は原料物質の種類により異なるが、一般に、粒子径 $1\mu\text{m}$ 未満のナノサイズ領域の粒子であれば、量子効果により、上記本発明の化合物半導体粒子の説明において記載した効果と同様の効果が得られる。例えば、発光特性等をより向

上させることができる。なお、上記化合物半導体からなる粒子は、従来公知の化合物半導体の粒子の製造技術を適用することにより調製することができる。

【0041】

上記金属カルボン酸塩としては、特に限定はないが、従来公知の各種カルボキシル基含有化合物の金属塩を挙げることができる。これらのうちでも、金属飽和カルボン酸塩が好ましく、金属酢酸塩が最も好ましい。金属カルボン酸塩に含まれる金属(M')についても特に限定はないが、M'が、例えば、周期表の1A族、2A族、3A族、4A族、5A族、6A族、7A族、8族、ランタノイド元素、1B族、2B族、3B族、4B族、5B族、6B族に含まれる金属原子であると好ましく、これらの中でも、例えば、Zn、Al、In、Si、Sn、Sb、Y、La、Mg、Ca、Sr、Ba等の可視域に光吸収のない酸化物となり得る金属元素が有用であり好ましい。

【0042】

上記アルコールとしては、特に限定はないが、例えば、脂肪族1価アルコール(メタノール、エタノール、イソプロピルアルコール、n-ブタノール、t-ブチルアルコール、ステアリルアルコール等)、脂肪族不飽和1価アルコール(アリルアルコール、クロチルアルコール、プロパギルアルコール等)、脂環式1価アルコール(シクロペンタノール、シクロヘキサノール等)、芳香族1価アルコール(ベンジルアルコール、シンナミルアルコール、メチルフェニルカルビノール等)、フェノール類(エチルフェノール、オクチルフェノール、カテコール、キシレノール、グアヤコール、p-クミルフェノール、クレゾール、m-クレゾール、o-クレゾール、p-クレゾール、ドデシルフェノール、ナフトール、ノニルフェノール、フェノール、ベンジルフェノール、p-メトキシエチルフェノール等)、複素環式1価アルコール(フルフリルアルコール等)等の1価アルコール類;アルキレングリコール(エチレングリコール、プロピレングリコール、トリメチレングリコール、1,4-ブタンジオール、1,5-ペンタンジオール、1,6-ヘキサジオール、1,8-オクタンジオール、1,10-デカンジオール、ピナコール、ジエチレングリコール、トリエチレングリコール等)、芳香環を有する脂肪族グリコール類(ヒドロベンゾイン、ベンズピナコール、フタ

リルアルコール等)、脂環式グリコール類(シクロペンタン-1, 2-ジオール、シクロヘキサン-1, 2-ジオール、シクロヘキサン-1, 4-ジオール等)、ポリオキシアルキレングリコール(ポリエチレングリコール、ポリプロピレングリコール等)等のグリコール類; プロピレングリコールモノメチルエーテル、プロピレングリコールモノエチルエーテル、ジプロピレングリコールモノメチルエーテル、トリプロピレングリコールモノメチルエーテル、3-メチル-3-メトキシブタノール、エチレングリコールモノエチルエーテル、エチレングリコールモノブチルエーテル、トリエチレングリコールモノメチルエーテル、エチレングリコールモノアセテート等の上記グリコール類のモノエーテルおよびモノエステル等の誘導体; ヒドロキノン、レゾルシン、2, 2-ビス(4-ヒドロキシフェニル)プロパン等の芳香族ジオールおよびこれらのモノエーテルおよびモノエステル; グリセリン等の3価アルコールおよびこれらのモノエーテル、モノエステル、ジエーテルおよびジエステル等を挙げることができる。

【0043】

上記混合物におけるアルコールの配合量については、特に限定はないが、上記金属カルボン酸塩の金属の含有量に対してモル比で1~1000倍量とすることが好ましく、より好ましくは2~100倍量、特に好ましくは5~50倍量である。

上記金属カルボン酸塩およびアルコールを含む混合物は、さらに反応溶媒等を含んでいてもよい。

反応溶媒の使用量については、特に限定はないが、金属カルボン酸塩とアルコールと反応溶媒との合計量に対して、金属カルボン酸塩の濃度が1~50重量%となるように、反応溶媒の使用量が設定されると好ましい。これによって金属酸化物で被覆された化合物半導体粒子を経済的に得ることができる。

【0044】

反応溶媒としては、水以外の溶媒、すなわち、非水溶媒が好ましい。非水溶媒としては、例えば、炭化水素; ハロゲン化炭化水素; アルコール(フェノール類や、多価アルコールおよびその誘導体で水酸基を有する化合物なども含む); エーテルおよびアセタール; ケトンおよびアルデヒド; エステル; 多価アルコール

類のすべての水酸基の活性水素がアルキル基やアセトキシ基で置換された誘導体化合物；カルボン酸およびその無水物や、シリコン油、鉱物油等を挙げることができる。

上記炭化水素としては、例えば、アミルベンゼン、イソプロピルベンゼン、エチルベンゼン、オクタン、ガソリン、キシレン類、ジエチルベンゼン、シクロヘキサン、シクロヘキシルベンゼン、シクロヘキセン、シクロペンタン、ジメチルナフタレン、シメン類、ショウ脳油、スチレン、石油エーテル、石油ベンジン、ソルベントナフサ、デカリン、デカン、テトラリン、テレピン油、灯油、ドデカン、ドデシルベンゼン、トルエン、ナフタレン、ノナン、パインオイル、ピネン、ビフェニル、ブタン、プロパン、ヘキサン、ヘプタン、ベンゼン、ペンタン、メシチレン、メチルシクロヘキサン、メチルシクロペンタン、p-メンタン、リグロイン、流動パラフィン等を挙げることができる。

【0045】

上記ハロゲン化炭化水素としては、例えば、アリルクロリド、2-エチルヘキシルクロリド、塩化アミル、塩化イソプロピル、塩化エチル、塩化ナフタレン類、塩化ブチル、塩化ヘキシル、塩化メチル、塩化メチレン、o-クロロトルエン、p-クロロトルエン、クロロベンゼン、クロロホルム、四塩化炭素、1, 1-ジクロロエタン、1, 2-ジクロロエタン、1, 1-ジクロロエチレン、1, 2-ジクロロエチレン、2, 3-ジクロロトルエン、2, 4-ジクロロトルエン、2, 5-ジクロロトルエン、2, 6-ジクロロトルエン、3, 4-ジクロロトルエン、3, 5-ジクロロトルエン、ジクロロブタン類、ジクロロプロパン、m-ジクロロベンゼン、o-ジクロロベンゼン、p-ジクロロベンゼン、ジブロモエタン、ジブロモブタン、ジブロモプロパン、ジブロモベンゼン、ジブロモペンタン、臭化アリル、臭化イソプロピル、臭化エチル、臭化オクチル、臭化ブチル、臭化プロピル、臭化メチル、臭化ラウリル、1, 1, 1, 2-テトラクロロエタン、1, 1, 2, 2-テトラクロロエタン、テトラクロロエチレン、テトラブロモエタン、テトラメチレンクロロプロミド、1, 1, 1-トリクロロエタン、1, 1, 2-トリクロロエタン、トリクロロエチレン、1, 2, 3-トリクロロベンゼン、1, 2, 4-トリクロロベンゼン、1, 3, 5-トリクロロベンゼン、

プロモクロロエタン、1-ブromo-3-クロロプロパン、プロモナフタレン、ヘキサクロロエタン、ペンタメチレンクロロプロミド等を挙げることができる。

【0046】

上記アルコール（フェノールや、多価アルコールおよびその誘導体で水酸基を有する化合物を含む）としては、上記混合物に含まれるアルコールとして列挙したものと同様のものを好ましく挙げることができる。

上記エーテルおよびアセタールとしては、例えば、アニソール、エチルイソアミルエーテル、エチル t -ブチルエーテル、エチルベンジルエーテル、エピクロロヒドリン、エポキシブタン、クラウンエーテル類、クレジルメチルエーテル、酸化プロピレン、ジイソアミルエーテル、ジイソプロピルエーテル、ジエチルアセタート、ジエチルエーテル、ジオキサン、ジグリシジルエーテル、1, 8-シネオール、ジフェニルエーテル、ジブチルエーテル、ジプロピルエーテル、ジベンジルエーテル、ジメチルエーテル、テトラヒドロピラン、テトラヒドロピフラン、トリオキサン、ビス（2-クロロエチル）エーテル、ビニルエチルエーテル、ビニルメチルエーテル、フェネトール、ブチルフェニルエーテル、フラン、フルフラール、メチラール、メチルー t -ブチルエーテル、メチルフラン、モノクロロジエチルエーテル等を挙げることができる。

【0047】

上記ケトンおよびアルデヒドとしては、例えば、アクロレイン、アセチルアセトン、アセトアルデヒド、アセトフェノン、アセトン、イソホロン、エチルー n -ブチルケトン、ジアセトンアルコール、ジイソブチルケトン、ジイソプロピルケトン、ジエチルケトン、シクロヘキサノン、ジ n -プロピルケトン、ホロン、メシチルオキシド、メチルー n -アミルケトン、メチルイソブチルケトン、メチルエチルケトン、メチルシクロヘキサノン、メチルー n -ブチルケトン、メチルー n -プロピルケトン、メチルー n -ヘキシルケトン、メチルー n -ヘブチルケトン等を挙げることができる。

【0048】

上記エステルとしては、例えば、アジピン酸ジエチル、アジピン酸ジオクチル、アセチルクエン酸トリエチル、アセチルクエン酸トリブチル、アセト酢酸アリ

ル、アセト酢酸エチル、アセト酢酸メチル、アビエチン酸メチル、安息香酸イソアミル、安息香酸エチル、安息香酸ブチル、安息香酸プロピル、安息香酸ベンジル、安息香酸メチル、イソ吉草酸イソアミル、イソ吉草酸エチル、ギ酸イソアミル、ギ酸イソブチル、ギ酸エチル、ギ酸ブチル、ギ酸プロピル、ギ酸ヘキシル、ギ酸ベンジル、ギ酸メチル、クエン酸トリブチル、ケイ皮酸エチル、ケイ皮酸メチル、酢酸アミル、酢酸イソアミル、酢酸イソブチル、酢酸イソプロピル、酢酸エチル、酢酸2-エチルヘキシル、酢酸シクロヘキシル、酢酸n-ブチル、酢酸s-ブチル、酢酸プロピル、酢酸ベンジル、酢酸メチル、酢酸メチルシクロヘキシル、サリチル酸イソアミル、サリチル酸ベンジル、サリチル酸メチル、シュウ酸ジアミル、シュウ酸ジエミル、シュウ酸ジブチル、酒石酸ジエチル、酒石酸ジブチル、ステアリン酸アミル、ステアリン酸エチル、ステアリン酸ブチル、セバシン酸ジオクチル、セバシン酸ジブチル、炭酸ジエチル、炭酸ジフェニル、炭酸ジメチル、乳酸アミル、乳酸エチル、乳酸ブチル、乳酸メチル、フタル酸ジエチル、フタル酸ジオクチル、フタル酸ジブチル、フタル酸ジメチル、γ-ブチロラクトン、プロピオン酸イソアミル、プロピオン酸エチル、プロピオン酸ブチル、プロピオン酸ベンジル、プロピオン酸メチル、ホウ酸エステル類、マレイン酸ジオクチル、マレイン酸ジイソプロピル、マロン酸ジエチル、マロン酸ジメチル、酪酸イソアミル、酪酸イソプロピル、酪酸エチル、酪酸ブチル、酪酸メチル、リン酸エステル類等を挙げることができる。

【0049】

多価アルコール類のすべての水酸基の活性水素がアルキル基やアセトキシ基で置換された誘導体化合物としては、例えば、エチレンカーボナート、エチレングリコールジアセタート、エチレングリコールジエチルエーテル、エチレングリコールジグリシジルエーテル、エチレングリコールジブチルエーテル、エチレングリコールジメチルエーテル、エチレングリコールモノエチルエーテルアセタート、エチレングリコールモノブチルエーテルアセタート、ジエチレングリコールエチルメチルエーテル、ジエチレングリコールジアセタート、ジエチレングリコールジエチルエーテル、ジエチレングリコールジブチルエーテル、ジエチレングリコールジベンゾエート、ジエチレングリコールジメチルエーテル、ジエチレング

リコールモノエチルエーテルアセタート、ジエチレングリコールモノブチルエーテルアセタート、トリエチレングリコールジ-2-エチルブチラート、トリエチレングリコールジメチルエーテル、ポリエチレングリコール脂肪酸ジエステル、両末端に水酸基を有しないポリ（オキシエチレン）誘導体、両末端に水酸基を有しないポリ（オキシプロピレン）誘導体等を挙げることができる。

【0050】

本発明の第1の製造方法においては、金属カルボン酸塩の使用量は、化合物半導体からなる粒子100重量部に対して、10～10000重量部であることが好ましい。10重量部未満であると、化合物半導体からなる粒子の表面に、十分な被覆効果が得られる程度に金属酸化物が被覆されないおそれがあり、10000重量部を超える場合は、化合物半導体からなる粒子の表面に必要以上に厚く金属酸化物が被覆してしまう、あるいは、被覆に供しない金属酸化物が粒子状等で多く生成してしまうおそれがある。

以下、金属カルボン酸塩とアルコールと化合物半導体からなる粒子とを含む混合物を加熱すること（加熱による第1の製造方法）についてさらに詳しく説明し、その後に、該混合物を磨砕すること（磨砕による第1の製造方法）についても説明する。

【0051】

加熱による第1の製造方法において、金属カルボン酸塩とアルコールと化合物半導体からなる粒子とを含む混合物を加熱して、金属カルボン酸塩とアルコールとを反応させるにあたっては、加熱温度は、通常50℃以上であることが好ましく、より短時間で金属酸化物により被覆した化合物半導体粒子を得るためには100℃以上がより好ましい。また、得られた被覆粒子どうしの凝集を抑制するためには300℃以下がさらに好ましい。

上記加熱による反応においては、上記混合物に含まれる水分が少ない方が、化合物半導体の粒子表面に金属酸化物が被覆されやすいため好ましい。具体的には、上記混合物に含まれる水（水分）が、該混合物に含有される金属カルボン酸塩中の金属原子に対してモル比で4未満といった僅かであることが好ましい。

【0052】

上記加熱による反応は、常圧下、加圧下、減圧下のいずれの圧力下で行ってもよく、反応溶媒等の沸点が反応温度よりも低い場合は、耐圧反応装置を用いて行えばよい。通常、反応温度、反応時の気相圧は、溶媒の臨界点以下で行うが、超臨界条件で行うこともできる。

加熱による第1の製造方法は、化合物半導体からなる粒子の存在下で金属カルボン酸塩とアルコールとを含む混合物の加熱を行う方法であり、具体的には、金属カルボン酸塩とアルコールとを含む混合物中に化合物半導体からなる粒子を存在させた状態で加熱を行うようにする。

【0053】

この加熱による反応を行うための具体的な操作手順については、特に限定はされないが、例えば、(1) 金属カルボン酸塩およびアルコールと化合物半導体からなる粒子とを含む混合物を用意し、この混合物を昇温して加熱する方法、(2) 加熱されたアルコールに金属カルボン酸塩と化合物半導体からなる粒子とを混合する方法、(3) 加熱されたアルコールと化合物半導体からなる粒子とに金属カルボン酸塩を混合する方法、(4) 反応溶媒と金属カルボン酸塩とを加熱しておき、これにアルコールと化合物半導体からなる粒子とを混合する方法、(5) 反応溶媒と金属カルボン酸塩と化合物半導体からなる粒子とを加熱しておき、これにアルコールを混合する方法、(6) 混合物を構成し得る各成分をそれぞれ加熱した状態のものと、化合物半導体からなる粒子とを混合する方法、などを挙げることができる。また、上記(3)や(5)の方法においては、金属酸化物による被覆形成を徐々に行い、化合物半導体からなる粒子の表面に均一な金属酸化物層を形成させるようにするため、(3)では金属カルボン酸塩を、(5)ではアルコールを、少量ずつパルス添加したり、ゆっくりとフィード添加したりすることが好ましい。

【0054】

磨砕による第1の製造方法においては、金属カルボン酸塩とアルコールと化合物半導体からなる粒子とを含む混合物を磨砕し(詳しくは、該混合物中の化合物半導体からなる粒子を磨砕することである)、金属カルボン酸塩とアルコールとの反応を、この磨砕時の摩擦力により生じた熱(熱エネルギー)によりなされ

るようにする。具体的には、(7) 金属カルボン酸塩とアルコールとを含む混合物（必要に応じて磨砕用の溶媒も含む。）中に化合物半導体の粗粒子を投入し、その後磨砕する方法などが挙げられる。この磨砕による第1の製造方法を実施するにあたり、磨砕の各種処理条件については、上述した本発明にかかる第2の製造方法でいう磨砕の方法において記載した各種条件を適用することが好ましい。

【0055】

通常、磨砕を行う時、例えばボールミリング法により行う時は、磨砕用ボールやポット壁面と、原料となる物質との間に摩擦熱が発生する。金属カルボン酸塩とアルコールとの反応をこの摩擦熱により行うようにすれば、磨砕により細粒化された粒子（好ましくは粒子径 $1\ \mu\text{m}$ 未満のナノサイズ粒子）を得ることができるとともに、その表面を金属酸化物により被覆することができるため、該被覆を、経済的に、かつ極めて容易に行うことができる。また、化合物半導体粒子の表面が溶媒よりも高エネルギー（高温）状態となるため、金属カルボン酸塩とアルコールとの反応が、前記粒子表面で選択的に起こりやすくなり、効率的に被覆できる上、金属酸化物単独の粒子の生成を抑制することができ、生産性にも優れる。

【0056】

本発明の第1の製造方法においては、上記混合物の加熱と磨砕とを共に行ってもよく、加熱と磨砕とを同時に行っても、加熱の前または後に磨砕を行ってもよい。例えば、磨砕を行いながら、摩擦により生じた熱（摩擦熱）を金属カルボン酸塩とアルコールとの反応に利用しつつ、適宜さらに加熱をしてもよい。

本発明の第1の製造方法において、加熱および磨砕を行う場合（すなわち、加熱と磨砕とを同時に行う場合）は、加熱および磨砕のそれぞれについて上記した好適な各種処理条件をそのまま適用することもできるが、例えば、共にそれより穏やかな条件で行うようにすることが経済性および生産性などからも好ましく、これらの知見は、例えば、磨砕での摩擦により生じた熱（摩擦熱）を金属カルボン酸塩とアルコールとの反応に利用しつつ適宜さらに加熱を行う場合に適用することができる。

【0057】

本発明の第1の製造方法においては、原料として用いる化合物半導体からなる粒子として、化合物半導体の粗粒子を磨砕することにより細粒化して得られた粒子を用いることができる。あらかじめ磨砕したものをを用いることにより、例えば、前述した粒子径 $1\mu\text{m}$ 未満のナノサイズレベルの粒子を経済的に生産性よく容易に得ることができる。この磨砕により得られた粒子は、上記本発明にかかる第2の化合物半導体粒子（および本発明にかかる第2の製造方法）でいう磨砕と同様の方法により調製することができる。

加熱による第1の方法において、上記磨砕により得られた粒子を用いる場合は、磨砕により細粒化した後、得られた粒子をろ過等により分離し取り出しておき、上記操作手順（1）～（6）等により金属カルボン酸塩とアルコールとを含む混合物中に存在させ加熱する方法が採用できる。また、その他の方法として、（8）上記磨砕を金属カルボン酸塩の存在下で（必要に応じて磨砕用の溶媒も用いる。）行い、処理後にアルコールを添加して加熱する方法や、（9）上記磨砕をアルコールの存在下で（必要に応じて磨砕用の溶媒も用いる。）行い、処理後に金属カルボン酸塩を添加して加熱する方法が挙げられる。

【0058】

磨砕による第1の方法において、上記磨砕により得られた粒子を用いる場合は、磨砕により細粒化した後、得られた粒子をろ過等により分離し取り出しておき、上記操作手順（7）等により金属カルボン酸塩とアルコールとを含む混合物中に存在させ磨砕する方法が採用できる。また、その他の方法として、（10）金属カルボン酸塩の存在下で（必要に応じて磨砕用の溶媒も用いる。）化合物半導体の粗粒子の磨砕を行い又は行いながら、その後アルコールを添加して引き続き磨砕する方法や、（11）アルコールの存在下で（必要に応じて磨砕用の溶媒も用いる。）化合物半導体の粗粒子の磨砕を行い又は行いながら、その後金属カルボン酸塩を添加して引き続き磨砕する方法が挙げられる。

【0059】

上記（10）や（11）の方法によれば、予め反応前に前処理的に磨砕を施しておくため、最終的に、磨砕して得られた粒子の表面に金属酸化物をより均一に被覆することができる。

本発明の第1の製造方法においては、金属カルボン酸塩とアルコールと化合物半導体からなる粒子とを含む混合物を加熱および／または磨砕した後の液に表面処理剤を添加して、得られた化合物半導体粒子の表面をさらに処理（2次的処理）することもできる。また、上記加熱および／または磨砕中に表面処理剤を添加しておいてもよい。

【0060】

表面処理剤としては、例えば、上記本発明にかかる第1の化合物半導体粒子の記載において列挙した各種分散剤や、医療用マーカーとするための所定の物質（表面処理物質（A））などを挙げることでよい。表面処理剤の使用量は、特に限定はされず、適宜設定すればよい。

本発明の第1の製造方法により得られる化合物半導体粒子の用途としては、特に限定はされないが、上記本発明にかかる第1の化合物半導体粒子と同様の用途が好ましい。

【0061】

【実施例】

以下に、実施例により、本発明をさらに具体的に説明するが、本発明はこれらにより何ら限定されるものではない。なお、以下では、便宜上、「重量部」を単に「部」と記すことがある。また、「リットル」を単に「L」と記すことがある。

－実施例1－

（化合物半導体粒子の調製）

内容積120mLのステンレス（SUS316）製のポット内に、磨砕用のボールとして直径3.18mmφのステンレス（SUS316）製ボール270部、化合物半導体としてCdSe13部、および、溶媒としてヘプタン4部を仕込み、ポットを密閉した。

【0062】

このポットをボールミル装置にセッティングし、ポットの回転速度を298rpm、ディスクの回転速度を139rpmとなるように設定して、80時間回転させ磨砕（以下、磨砕処理とする。）を行った。

磨砕処理後、ポット内に得られた内容物をろ過することによって、分散体（1）を得た。分散体（1）をTEMで観察した結果、分散体（1）中には、粒子径が約19nmのCdSe微粒子（図1に示す。）を一部含む、平均粒子径0.03 μ mのCdSe粒子が生成していることが確認された。

なお、上記粒子径や平均粒子径は、透過型電子顕微鏡で観察して測定した。平均粒子径は、任意の30個の粒子径を測定し、その数平均粒子径として求めた。以下の実施例等においても同様である。

【0063】

－実施例2－

（化合物半導体粒子の調製）

内容積120mLのステンレス（SUS316）製のポット内に、磨砕用のボールとして直径5mm ϕ のステンレス（SUS316）製ボール65部、化合物半導体としてCdSe5部、および、溶媒としてメタノール3部を仕込み、ポットを密閉した。

このポットをボールミル装置にセッティングし、ポットの回転速度を229rpm、ディスクの回転速度を107rpmとなるように設定して、40時間回転させ磨砕処理を行った。

【0064】

上記処理（40時間回転）後、直径5mm ϕ の磨砕用のステンレス（SUS316）製ボールを取り出して、その代わりに直径3mm ϕ の磨砕用のステンレス（SUS316）製ボールを仕込み、先の処理と同じ回転速度条件で52時間回転させ磨砕処理を行った。

さらに上記処理（52時間回転）後、直径3mm ϕ の磨砕用のステンレス（SUS316）製ボールを取り出して、その代わりに直径1mm ϕ の磨砕用のステンレス（SUS316）製ボールを仕込み、先の処理と同じ回転速度条件で87時間回転させ磨砕処理を行った。

【0065】

すべての磨砕処理後、ポット内に得られた内容物をろ過することによって、分散体（2）を得た。分散体（2）をTEMで観察した結果、分散体（2）中には

、粒子径が約 19 nm の CdSe 微粒子や 10 nm 以下の CdSe 微粒子 (図 2 に示す。) を一部含む、平均粒子径 0.03 μ m の CdSe 粒子 (化合物半導体粒子) が生成していることが確認された。

－実施例 3－

(化合物半導体粒子の調製)

実施例 2 において、CdSe 5 部を ZnS 5 部に変える以外は、実施例 2 と同様の操作により、分散体 (3) を得た。分散体 (3) を TEM で観察した結果、分散体 (3) 中には、粒子径が 10 nm 以下の ZnS 微粒子を一部含む、平均粒子径 0.03 μ m の ZnS 微粒子 (化合物半導体粒子) が生成していることが確認された。

【0066】

－実施例 4－

(表面被覆した化合物半導体粒子の調製)

1 L のステンレス (SUS 316) 製反応器を有する反応装置を用意した。なお、このステンレス製反応器は、攪拌機付き添加槽とそれに直結する添加口および温度計を備え、外部より加熱することができ、耐圧性能 10 MPa の反応器である。

反応器内に、実施例 2 で得られた分散体 (2) 16 部、酢酸亜鉛 18 部およびメタノール 800 部を仕込み、攪拌しながら 150℃ に昇温し、その後 150℃ で 1 時間保持した後、冷却し、反応液 (1) を得た。

【0067】

得られた反応液 (1) に含まれる微粒子について、分解能 1 nm ϕ の XMA 装置 (X 線マイクロアナライザー) 付帯してなる FE-TEM (電界放射型透過型電子顕微鏡) により観察しながら、該微粒子を元素分析した結果、表面が酸化亜鉛 (ZnO) で被覆されている CdSe 微粒子であることが確認された。さらに、得られた微粒子のイオンクロマト分析、TG-DTA 分析、GC-MS に直結した加熱炉を用いた昇温脱離分析等を行った結果、被覆に供する ZnO は、該 ZnO に対してアセトキシ基を結合状態で 1 重量% 含有していることが確認された。

。

【0068】

－実施例5－

実施例4と同様の反応装置を用意した。

反応器内に、実施例3で得られた分散体(3) 16部およびn-ブタノール700部を仕込み、攪拌しながら180℃に昇温した。

また、添加槽には、酢酸インジウム44部をn-ブタノール中に分散させた酢酸インジウム分散体100部を仕込み、該酢酸インジウム分散体を10部ずつ10回に分けて20分おきに添加した。添加後、180℃で1時間保持した後、冷却し、反応液(2)を得た。

【0069】

得られた反応液(2)に含まれる微粒子について、実施例1と同様のFE-TEM(電界放射型透過型電子顕微鏡)により観察しながら、該微粒子を元素分析した結果、表面が酸化インジウム(In_2O_3)で被覆されているZnS微粒子であることが確認された。さらに、得られた微粒子のイオンクロマト分析、TG-DTA分析、GC-MSに直結した加熱炉を用いた昇温脱離分析等を行った結果、被覆に供する In_2O_3 は、該 In_2O_3 に対してアセトキシ基を結合状態で5重量%含有していることが確認された。

【0070】

【発明の効果】

本発明によれば、発光強度や発光効率等の化合物半導体特有の機能においてより優れた性能を発揮し得る化合物半導体粒子を提供することができる。また、そのような化合物半導体粒子を経済的に、生産性良く、しかも極めて容易に得る方法を提供することができる。

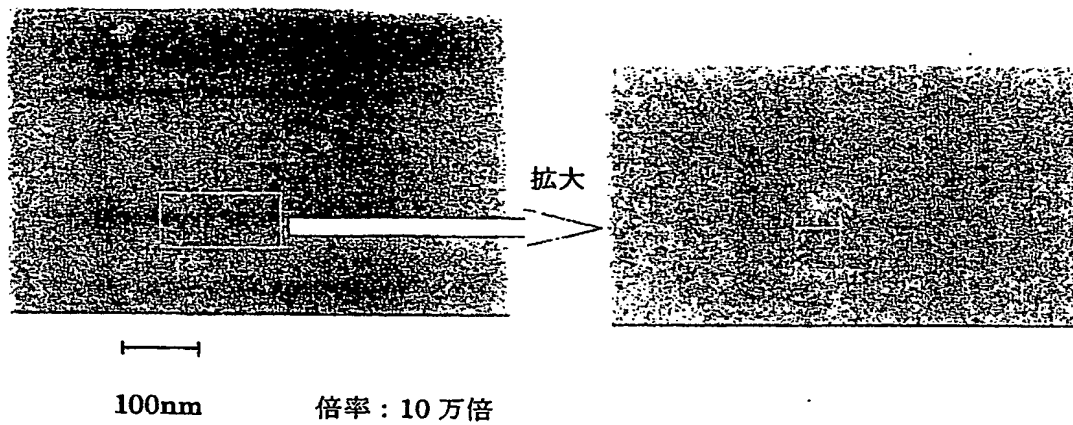
【図面の簡単な説明】

【図1】 実施例1において得られた、粒子径約19nmのCdSe微粒子のTEM像の電子顕微鏡写真である。

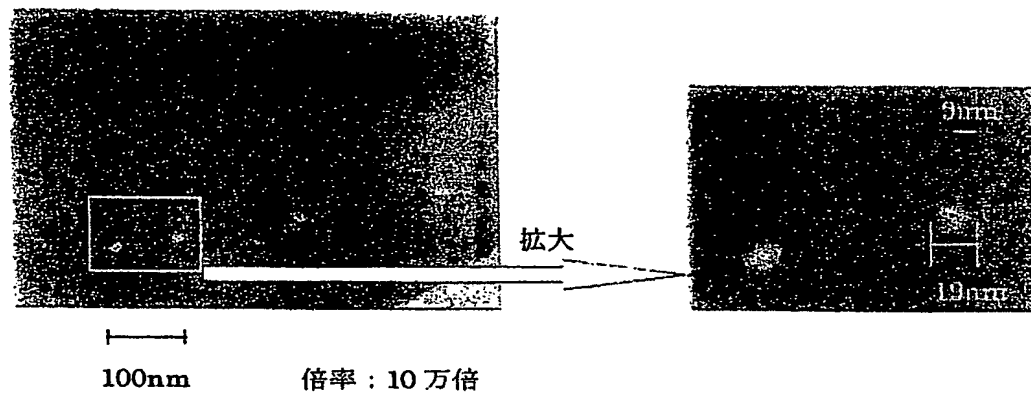
【図2】 実施例2において得られた、粒子径約19nmまたは10nm以下のCdSe微粒子のTEM像の電子顕微鏡写真である。

【書類名】 図面

【図 1】



【図 2】



【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 発光強度や発光効率等の化合物半導体特有の機能においてより優れた性能を発揮し得る化合物半導体粒子を提供する。また、そのような化合物半導体粒子を経済的に、生産性良く、しかも極めて容易に得る方法を提供するを提供する。

【解決手段】 本発明にかかる第1の化合物半導体粒子は、C、Si、Ge、Sn、Pb、N、P、As、Sb、S、SeおよびTeからなる群より選ばれた少なくとも1種の元素Xと、前記元素Xと同一になることはない少なくとも1種の金属元素Mとを元素の必須の組み合わせとしてなる化合物半導体からなる本体粒子の粒子径が1 μ m未満であり、表面が金属酸化物により被覆されていることを特徴とする。

【選択図】 なし

特願2002-262061

出願人履歴情報

識別番号

[000004628]

1. 変更年月日

2000年12月 6日

[変更理由]

住所変更

住 所

大阪府大阪市中央区高麗橋4丁目1番1号

氏 名

株式会社日本触媒

特願 2002-262061

出願人履歴情報

識別番号

[596087052]

1. 変更年月日

1996年 6月17日

[変更理由]

新規登録

住 所

千葉県千葉市稲毛区小仲台5-6-3-403

氏 名

小林 正和

2. 変更年月日

2001年 9月21日

[変更理由]

住所変更

住 所

東京都練馬区豊玉中2-4-15

氏 名

小林 正和